

01.10.2004

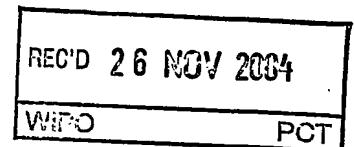
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 9月30日
Date of Application:

出願番号 特願2003-340399
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-340399]



出願人 TDK株式会社
Applicant(s):

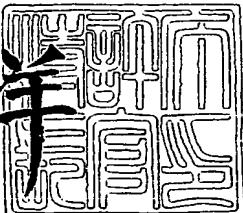
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 99P05598
【提出日】 平成15年 9月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 4/30301
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
【氏名】 佐藤 茂樹
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
【氏名】 山口 晃
【特許出願人】
【識別番号】 000003067
【氏名又は名称】 TDK株式会社
【代理人】
【識別番号】 100078031
【氏名又は名称】 大石 翔一
【選任した代理人】
【識別番号】 100121681
【氏名又は名称】 緒方 和文
【選任した代理人】
【識別番号】 100126468
【氏名又は名称】 田久保 泰夫
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074148
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

誘電体粉末と、バインダと、溶剤とを、粘土状に混練する混練工程と、前記混練工程によって得られた混合物に、混練工程で用いた溶剤と同一の溶剤を添加して、粘度を低下させ、前記混合物をスラリー化するスラリー化工程を含むことを特徴とする積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項2】

誘電体粉末と、バインダと、溶剤とを、混合物が湿润点に達するまで、混練することを特徴とする請求項1に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項3】

誘電体粉末と、バインダと、溶剤とを、混合物の固形分濃度が85ないし95%になるまで、混練することを特徴とする請求項1または2に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項4】

高速剪断ミキサー、遊星方式の混練機およびニーダーによる群から選ばれるミキサーを用いて、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とを混練することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項5】

100重量部の誘電体粉末に、0.25ないし3.0重量部のバインダと、4.75ないし19.0重量部の溶剤を加え、固形分濃度が85ないし95%になるように、混練することを特徴とする請求項3ないし4のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項6】

100重量部の誘電体粉末に、0.5ないし2.0重量部のバインダと、5.0ないし15.0重量部の溶剤を加え、固形分濃度が85ないし95%になるように、混練することを特徴とする請求項5に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項7】

前記バインダを、前記溶剤に溶解させて、有機ビヒクルを調製し、3ないし15重量%の有機ビヒクル溶液を、誘電体粉末に加えて、混練することを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項8】

前記混練工程によって得られた前記混合物に、分散剤を添加して、前記混合物をスラリー化することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項9】

前記混練工程によって得られた前記混合物に、誘電体粉末100重量部に対して、0.25ないし2.0重量部の分散剤を添加して、前記混合物の粘度を低下させ、次いで、溶剤を添加することを特徴とする請求項8に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項10】

さらに、前記スラリー工程によって得られたスラリーを、閉鎖型乳化器を用いて、連続的に分散させることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項11】

前記スラリー工程によって得られたスラリーを、ホモジナイザーを用いて、連続的に分散させることを特徴とする請求項10に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項12】

前記スラリー工程によって得られたスラリーを、コロイドミルを用いて、連続的に分散させることを特徴とする請求項10に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの

製造方法。

【請求項13】

前記バインダとして、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂およびこれらの混合物よりなる群から選ばれたバインダを用いることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項14】

前記溶剤として、ターピオネール、ジヒドロターピオネール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ターピオネールアセテート、ジヒドロターピオネールアセテート、ケロシンおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた溶剤を用いることを特徴とする請求項1ないし13のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項15】

前記分散剤として、ノニオン系分散剤を用いることを特徴とする請求項7ないし14のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【請求項16】

前記分散剤として、H L Bが5ないし7のポリエチレングリコール系分散剤を用いることを特徴とする請求項17に記載の積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法に関するものであり、さらに詳細には、誘電体材料濃度を所望のように制御しつつ、誘電体材料が、高い分散性をもって、分散された誘電体ペーストを製造することができる積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、各種電子機器の小型化にともなって、電子機器に実装される電子部品の小型化および高性能化が要求されるようになっており、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品においても、積層数の増加、積層単位の薄層化が強く要求されている。

【0003】

積層セラミックコンデンサによって代表される積層セラミック電子部品を製造するには、まず、セラミック粉末と、アクリル樹脂、ブチラール樹脂などのバインダと、フタル酸エステル類、グリコール類、アジピン酸、燐酸エステル類などの可塑剤と、トルエン、メチルエチルケトン、アセトンなどの有機溶媒とを混合分散して、誘電体ペーストを調製する。

【0004】

次いで、誘電体ペーストを、エクストルージョンコーナーやグラビアコーナーを用いて、ポリエチレンテレフタレート（P E T）やポリプロピレン（P P）などによって形成された支持シート上に、塗布し、加熱して、塗膜を乾燥させ、セラミックグリーンシートを作製する。

【0005】

さらに、セラミックグリーンシート上に、ニッケルなどの電極ペーストを、スクリーン印刷機などによって、所定のパターンで、印刷し、乾燥させて、電極層を形成する。

【0006】

電極層が形成されると、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを支持シートから剥離して、セラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを形成し、所望の数の積層体ユニットを積層して、加圧し、得られた積層体を、チップ状に切断して、グリーンチップを作製する。

【0007】

最後に、グリーンチップからバインダを除去して、グリーンチップを焼成し、外部電極を形成することによって、積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品が製造される。

【0008】

グリーンチップを焼成し、外部電極を形成することによって、積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品が製造される。

【0009】

電子部品の小型化および高性能化の要請によって、現在では、積層セラミックコンデンサの層間厚さを決定するセラミックグリーンシートの厚さを $3\text{ }\mu\text{m}$ あるいは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることが要求され、300以上のセラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを積層することが要求されている。

【0010】

しかしながら、従来の積層セラミックコンデンサにおいては、セラミックグリーンシートの表面に、所定のパターンで、電極層が形成されるため、各セラミックグリーンシートの表面の電極層が形成された領域と、電極層が形成されていない領域との間に、段差が形成され、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層することが要求される場合には、多数の積層体ユニットに含まれたセラ

ミックグリーンシート間を、所望のように、接着させることが困難になるとともに、多数の積層体ユニットが積層された積層体が変形を起こしたり、層間剥離が発生するという問題があった。

【0011】

かかる問題を解決するため、誘電体ペーストを、電極層と反対のパターンで、セラミックグリーンシートの表面に印刷し、スペーサ層を、隣り合った電極層間に形成して、各セラミックグリーンシートの表面における段差を解消させる方法が提案されている。

【0012】

このように、隣り合った電極層間のセラミックグリーンシートの表面に、印刷によって、スペーサ層を形成して、積層体ユニットを作製した場合には、各積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面における段差が解消され、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む数多くの積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製する場合にも、所望のように、多数の積層体ユニットに含まれたセラミックグリーンシートを接着させることができるとともに、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む数多くの積層体ユニットが積層されて、形成された積層体が変形を起こすことを防止することができるという利点がある。

【0013】

積層セラミックコンデンサの薄膜化の要請から、きわめて薄い電極層、たとえば、 $2\mu m$ 以下の厚さの電極層を形成することが要求されており、かかる要求を満たすためには、導電体ペースト中の導電体材料の分散性を向上させることが必要である。

【0014】

すなわち、導電体ペースト中の導電体材料の分散性が低いと、導電体ペーストを印刷して形成した電極層の乾燥後の導電体材料の密度が低くなり、焼結時に、電極層が大きく収縮するため、印刷によって、薄層の電極層を形成した場合には、焼結後に、電極層が不連続になって、コンデンサの電極の重なり面積が低くなり、取得容量が低くなるという問題が生じる。

【0015】

一方、スペーサ層は、セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストと同様の組成を有し、誘電体粉末、バインダ、可塑剤および有機溶剤を含む誘電体ペーストを用いて、形成されるが、積層セラミックコンデンサの薄膜化の要請から、きわめて薄い電極層、たとえば、 $2\mu m$ 以下の厚さの電極層を形成する必要である場合には、誘電体ペーストを印刷して、電極層とほぼ厚さの等しいスペーサ層を、高い精度で形成するとともに、焼結後においても、スペーサ層の厚さが電極層の厚さとほぼ等しくなるように、スペーサ層を形成することが必要である。

【0016】

そのためには、スペーサ層を形成するための誘電体ペースト中の誘電体材料濃度を、高い精度で、制御するとともに、電極層を形成するための導電体ペーストと同様に、誘電体ペースト中の誘電体材料の分散性を向上させて、誘電体ペーストを印刷して形成されたスペーサ層中の乾燥後の誘電体材料の密度を向上させることが必要になる。

【0017】

そこで、特開2001-237140号公報は、誘電体粉末と、メチルエチルケトンやアセトンなどの低沸点溶剤とを、ボールミルを用いて、混合して、分散し、さらに、こうして得られた分散物に、ターピオネールなどの高沸点溶剤と、エチルセルロースなどの有機バインダを添加し、混合して、セラミックスラリーを生成し、あるいは、誘電体粉末と、メチルエチルケトンやアセトンなどの低沸点溶剤と、ターピオネールなどの高沸点溶剤とを、ボールミルを用いて、混合して、分散し、さらに、こうして得られた分散物に、ターピオネールなどの高沸点溶剤と、エチルセルロースなどの有機バインダを添加し、混合して、セラミックスラリーを生成し、エバボレータを用いて、低沸点溶剤を蒸発させて、セラミックスラリーから除去して、誘電体ペーストを調製し、粘度を調整するために、得られた誘電体ペーストに、さらに、ターピオネールなどの高沸点溶剤を添加して、自動乳

鉢を用いて、分散し、誘電体粉末の分散性が向上した誘電体ペーストを調製する方法を提案している。

【特許文献1】特開2001-237140号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

しかしながら、特開2001-237140号公報に開示された方法によって、誘電体ペーストを調製する場合には、蒸発させた低沸点溶剤の残留量および低沸点溶剤を蒸発させて、除去する際の高沸点溶剤の蒸発量を、精度よく、制御することが困難であり、したがって、所望の誘電体材料濃度を有する誘電体ペーストを調製することがきわめて難しいため、誘電体ペーストを印刷することによって、所望の乾燥厚さを有するスペーサ層を形成することがきわめて困難であり、また、低沸点溶剤を蒸発させて、誘電体ペーストを調製した後に、ターピオネールなどの高沸点溶剤を、誘電体ペーストに添加して、粘度を調整する場合には、いわゆるソルベント・ショックが生じ、すなわち、誘電体粉末に対する親和性が異なる溶剤種の混合および固形分濃度の急激な変化によって、誘電体粉末が凝集し、誘電体材料が、高い分散性をもって、分散された誘電体ペーストを得ることができない場合があるという問題があった。

【0019】

したがって、本発明は、誘電体材料濃度を所望のように制御しつつ、誘電体材料が、高い分散性をもって、分散された誘電体ペーストを製造することができる積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明のかかる目的は、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とを、粘土状に混練する混練工程と、前記混練工程によって得られた混合物に、混練工程で用いた溶剤と同一の溶剤を添加して、粘度を低下させ、前記混合物をスラリー化するスラリー化工程を含むことを特徴とする積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法によって達成される。

【0021】

本発明によれば、誘電体ペーストの誘電体材料濃度は、混合物に添加される溶剤の量によって決定されるから、所望の誘電体材料濃度を有する誘電体ペーストを調製することができる。

【0022】

また、本発明によれば、誘電体ペーストの粘度を調製するために、混練工程で用いた溶剤と同一の溶剤が添加されるから、いわゆるソルベント・ショックが発生することを確実に防止することができ、したがって、誘電体材料の分散性に優れた誘電体ペーストを調製することができる。

【0023】

本発明の好ましい実施態様においては、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが、これらの混合物が湿潤点に達するまで、混練される。

【0024】

本発明の好ましい実施態様においては、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが、これらの混合物の固形分濃度が85ないし95%になるまで、混練される。

【0025】

本発明の好ましい実施態様においては、高速剪断ミキサー、遊星方式の混練機およびニーダーよりなる群から選ばれるミキサーを用いて、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが混練される。

【0026】

本発明の好ましい実施態様においては、さらに、スラリー工程によって得られたスラリーを、閉鎖型乳化器を用いて、連続的に分散させ、誘電体ペーストが調製される。

【0027】

本発明の好ましい実施態様によれば、スラリーが、閉鎖型乳化器を用いて、分散され、誘電体ペーストが調製されるから、誘電体ペースト中の誘電体材料の分散性をさらに向上させることができるとともに、誘電体ペースト中の誘電体材料濃度を、所望のように制御することが可能になる。

【0028】

また、本発明の好ましい実施態様によれば、スラリーが、閉鎖型乳化器を用いて、連続的に分散され、誘電体ペーストが調製されるから、三本ロールを用いて、スラリーを分散し、誘電体ペーストを調製する場合に比して、分散工程における固形分濃度の変化を抑制するとともに、製造効率を大幅に増大させることができる。

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、誘電体材料濃度を所望のように制御しつつ、誘電体材料が、高い分散性をもって、分散された誘電体ペーストを製造することができる積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法を提供することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本発明において、好ましくは、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが、混合物が湿潤点に達するまで、混練され、さらに好ましくは、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが、混合物の固形分濃度が85ないし95%になるまで、混練される。

【0031】

本発明において、好ましくは、高速剪断ミキサー、遊星方式の混練機およびニーダーよりなる群から選ばれるミキサーを用いて、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが、混練される。

【0032】

本発明において、高速剪断ミキサーとしては、三井鉱山株式会社製「ヘンシェルミキサー」（商品名）や、日本アイリッヒ株式会社製「アイリッヒミキサー」などが、好ましく用いられ、高速剪断ミキサーを用いて、誘電体粉末と、バインダと、溶剤と混練する場合には、回転速度が、通常、500 rpm、3000 rpmに設定される。

【0033】

本発明において、遊星方式の混練機としては、2軸以上の遊星方式の混合・混練機であるプラネタリーミキサーが、好ましく用いられ、プラネタリーミキサーを用いて、誘電体粉末と、バインダと、溶剤と混練する場合には、100 rpm以下の低速で回転されて、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが混練される。

【0034】

本発明において、ニーダーを用いて、誘電体粉末と、バインダと、溶剤と混練する場合には、100 rpm以下の低速で回転されて、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが混練される。

【0035】

本発明において、好ましくは、100重量部の誘電体粉末に、0.25ないし3.0重量部のバインダと、4.75ないし19.0重量部の溶剤が加えられ、固形分濃度が85ないし95%になるまで、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが、混練され、さらに好ましくは、100重量部の誘電体粉末に、0.5ないし2.0重量部のバインダと、5.0ないし15.0重量部の溶剤が加えられ、固形分濃度が85ないし95%になるまで、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが、混練される。

【0036】

本発明において、好ましくは、バインダを、溶剤に溶解させて、有機ビヒクルが調製され、3ないし15重量%の有機ビヒクル溶液が、誘電体粉末に加えられて、誘電体粉末と、バインダと、溶剤とが、混練される。

【0037】

本発明において、好ましくは、混練工程によって得られた混合物に、分散剤が添加され

て、混合物がスラリー化される。

【0038】

本発明において、さらに好ましくは、混練工程によって得られた混合物に、誘電体粉末100重量部に対して、0.25ないし2.0重量部の分散剤が添加されて、混合物の粘度を低下させられた後に、溶剤が添加されて、混合物がスラリー化される。

【0039】

本発明において、好ましくは、混練工程によって得られた混合物に、分散剤が添加されて、混合物の固体分濃度が40ないし50%、粘度が数パスカルないし数十パスカルになるまで、混合物がスラリー化される。

【0040】

本発明において、好ましくは、さらに、スラリー工程によって得られたスラリーが、閉鎖型乳化器を用いて、連続的に分散されて、誘電体ペーストが調製される。

【0041】

本発明において、さらに好ましくは、スラリー工程によって得られたスラリーが、ホモジナイザーまたはコロイドミルを用いて、連続的に分散されて、誘電体ペーストが調製される。

【0042】

本発明において用いられるバインダは、格別限定されるものではないが、好ましくは、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂およびこれらの混合物よりなる群から選ばれたバインダが用いられる。

【0043】

本発明において用いられる溶剤は、格別限定されるものではないが、好ましくは、ターピオネール、ジヒドロターピオネール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ターピオネールアセテート、ジヒドロターピオネールアセテート、ケロシンおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた溶剤が用いられる。

【0044】

本発明において用いられる分散剤は、格別限定されるものではなく、高分子型分散剤、ノニオン系分散剤、アニオン系分散剤、カチオン系分散剤、両面界面活性剤などの分散剤を用いることができるが、これらの中では、ノニオン系分散剤が好ましく、とくに、HLBが5ないし7のポリエチレングリコール系分散剤が、好ましく用いられる。

【0045】

本発明にしたがって調製された誘電体ペーストは、スクリーン印刷機などを用いて、セラミックグリーンシートの表面に印刷された電極層と相補的なパターンで、セラミックグリーンシートの表面に、印刷されて、スペーサ層が形成され、セラミックグリーンシートから、支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシート、電極層およびスペーサ層を備えた積層体ユニットが作製される。

【0046】

本発明にしたがって調製された誘電体ペーストを、スクリーン印刷機などを用いて、セラミックグリーンシートの表面に、電極層と相補的なパターンで印刷して、スペーサ層を形成し、スペーサ層の乾燥後に、スクリーン印刷機などを用いて、導電体ペーストをセラミックグリーンシートの表面に印刷して、電極層を形成してもよい。

【0047】

さらに、第一の支持シートの表面に、セラミックグリーンシートを形成するとともに、第二の支持シートの表面に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、さらに、第二の支持シートの表面に、電極層と相補的なパターンで、本発明にしたがって調製された誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、第三の支持シート上に形成された接着層を、セラミックグリーンシートあるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写し、接着層を介して、セラミックグリーンシートと、電極層およびスペーサ層を接着して、積層体ユニットを作製することもできる。

【0048】

こうして作製された所望の数の積層体ユニットが積層され、加圧されて、積層体が形成され、得られた積層体が、チップ状に裁断されて、グリーンチップが作製される。

【0049】

さらに、バインダが除去された後に、グリーンチップが焼成され、外部電極が形成され、積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品が製造される。

【0050】

以下、本発明の効果をより明瞭なものとするため、実施例および比較例を掲げる。

【実施例】

【0051】

実施例

誘電体ペースト中の誘電体材料濃度が、43重量%になるように、以下のようにして、誘電体ペーストを調製した。

【0052】

1.48重量部の(BaCa)SiO₃と、1.01重量部のY₂O₃と、0.72重量部のMgCO₃と、0.13重量部のMnOと、0.045重量部のV₂O₅を混合して、添加物粉末を調製した。

【0053】

こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、150重量部のアセトンと、104.3重量部のターピオネールと、1.5重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、アシザワ・ファインテック株式会社製粉碎機「LMZ0.6」(商品名)を用いて、スラリー中の添加物を粉碎した。

【0054】

スラリー中の添加物の粉碎にあたっては、ZrO₂ビーズ(直径0.1mm)を、ベッセル内に、ベッセル容量に対して、80%になるように充填し、周速14m/分で、ローターを回転させ、スラリーを、全スラリーがベッセルに滞留する時間が5分になるまで、ベッセルとスラリータンクとの間を循環させて、スラリー中の添加物を粉碎した。

【0055】

粉碎後の添加物のメディアン径は0.1μmであった。

【0056】

次いで、エバボレータを用いて、アセトンを蒸発させて、スラリーから除去し、添加物がターピオネールに分散された添加物ペーストを調製した。添加物ペースト中の誘電体材料の濃度は49.3重量%であった。

【0057】

さらに、0.2μmの粒径を有するBaTiO₃粉末(堺化学工業株式会社製:商品名「BT-02」)を誘電体粉末として用い、誘電体粉末100重量部に対して、9.3重量部の添加物ペーストを添加し、プラネタリーミキサーを用いて、混合した。プラネタリーミキサーの回転数は50rpmとした。

【0058】

次いで、5重量部のポリビニルブチラール(重合度2400、ブチラール化度69%、残留アセチル基量12%)を、70℃で、95重量部のターピオネールに溶解して、調製した有機ビヒクルの5%溶液を、誘電体粉末、添加物ペーストおよびポリエチレングリコール系分散剤の混合物が粘土状になり、一旦、きわめて高くなつた混練機の負荷電流値が低下して、一定値に安定するまで、混合物に徐々に添加して、混練した。

【0059】

その結果、30時間にわたって、混合物を混練し、12.1重量部の有機ビヒクル溶液を添加したところ、混練機の負荷電流値が一定値で安定した。

【0060】

次いで、粘土状になった混合物に、1重量部のポリエチレングリコール系分散剤を添加して、粘土状混合物の粘度を低下させて、クリーム状にした。

【0061】

さらに、帶電助剤として、0.5重量部のイミダゾリン系界面活性剤、可塑剤として、2.3重量部のフタル酸ジオクチル、残った81.3重量部の有機ビヒクルおよび34.7重量部のターピネオールを徐々に添加して、粘土状混合物の粘度を徐々に低下させた。

【0062】

次いで、こうして得られた粘土状混合物を、コロイドミルを用いて、3回にわたって、分散処理し、誘電体ペーストを調製した。分散条件は、ギャップ：40μm、回転数：1800rpmとした。

【0063】

こうして調製した誘電体ペーストの粘度を、HAAKE株式会社製円錐円盤粘度計を用いて、25℃、剪断速度8sec⁻¹で、測定した。

【0064】

また、こうして調製した誘電体ペースト1グラムを秤量して、るつぼに入れ、600℃で、焙焼し、焙焼後の重量を秤量して、誘電体ペーストに含まれた誘電体材料濃度を測定した。

【0065】

誘電体ペーストの粘度および誘電体材料濃度を測定した結果は、表1に示されている。

【0066】

さらに、粒ゲージを用いて、誘電体ペーストに含まれている粗粒および未溶解樹脂成分の有無を測定した。

【0067】

測定結果は、表1に示されている。

【0068】

次いで、誘電体ペーストを、スクリーン印刷法によって、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に印刷し、80℃で、5分間にわたって、乾燥させ、得られた誘電体膜の表面粗さ（Ra）、光沢度および塗膜密度を測定した。

【0069】

ここに、誘電体膜の表面粗さ（Ra）は、株式会社小阪研究所製「サーフコーダー（SE-30D）」（商品名）を用いて測定し、誘電体膜の光沢度は、日本電飾工業株式会社製の光沢度計を用いて測定した。

【0070】

また、誘電体膜の塗膜密度は、乾燥した誘電体膜を、φ12mmに打ち抜き、その重量を精密天秤で測定し、その厚さをマイクロメーターで測定して、算出した。

【0071】

測定結果は、表1に示されている。

【0072】

比較例

誘電体ペースト中の誘電体材料濃度が、43重量%になるように、以下のようにして、誘電体ペーストを調製した

まず、実施例と同様にして、添加物ペーストを調製した。

【0073】

次いで、以下の組成を有するスラリーを、ボールミルを用いて、16時間わたって、分散した。

【0074】

分散条件は、ミル中のZrO₂（直径2.0mm）の充填量を30容積%、ミル中のスラリー量を60容積%とし、ボールミルの周速は45m/分とした。

【0075】

誘電体粉末	100重量部
添加物ペースト	9.3重量部
ポリビニルブチラール	4.5重量部
ポリエチレングリコール系分散剤	1.0重量部

フタル酸ジオクチル
ターピオネール
アセトン

2. 25重量部
120重量部
57重量部

ここに、誘電体粉末としては、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の粒径を有する BaTiO₃ 粉末（堺化学工業株式会社製：商品名「BT-02」）を用い、ポリビニルブチラールの重合度は、2400、ブチラール化度は69%、残留アセチル基量は12%であった。

【0076】

分散処理後、エバボレータおよび加熱機構を備えた攪拌装置によって、アセトンを蒸発させて、除去し、誘電体ペーストを得た。

【0077】

こうして調製した誘電体ペーストの粘度を、HAAKE株式会社製円錐円盤粘度計を用いて、25℃、剪断速度 8 sec^{-1} で、測定した。

【0078】

また、こうして調製した誘電体ペースト1グラムを秤量して、るつぼに入れ、600℃で、焙焼し、焙焼後の重量を秤量して、誘電体ペーストに含まれた誘電体材料濃度を測定した。

【0079】

誘電体ペーストの粘度および誘電体材料濃度を測定した結果は、表1に示されている。

【0080】

さらに、粒ゲージを用いて、誘電体ペーストに含まれている粗粒および未溶解樹脂成分の有無を測定した。

【0081】

測定結果は、表1に示されている。

【0082】

次いで、誘電体ペーストを、スクリーン印刷法によって、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に印刷し、80℃で、5分間にわたって、乾燥させ、実施例と同様にして、得られた誘電体膜の表面粗さ、光沢度および塗膜密度を測定した。

【0083】

測定結果は、表1に示されている。

【0084】

【表1】

	ペーストの粘度(Pa)	誘電体材料濃度(重量%)	粗粒(μm)	誘電体膜の表面粗さ Ra(μm)	誘電体膜の光沢度(%)	誘電体膜の密度(g/cm^3)
実施例	5.6	43.1	なし	0.06	58	3.7
比較例	8.4	45.1	20	0.09	30	3.3

表1に示されるように、比較例にしたがって調整された誘電体ペーストの粘度が8.4Paであったのに対して、実施例にしたがって調製された誘電体ペーストの粘度は5.6Paであり、実施例にしたがって調製された誘電体ペーストにおいては、誘電体材料の分散性が十分に高いことが認められた。

【0085】

また、表1に示されるように、比較例にしたがって調製した誘電体ペースト中の誘電体材料濃度が45.1%で、目標とする誘電体材料濃度である43重量%と大きく異なっていたのに対し、実施例にしたがって調製した誘電体ペースト中の誘電体材料濃度は、43.1重量%で、目標とする誘電体材料濃度である43重量%とほぼ一致した。

【0086】

したがって、本発明によれば、誘電体ペースト中の誘電体材料濃度を所望のように制御し得ることがわかった。

【0087】

さらに、実施例にしたがって調製した誘電体ペーストからは、粗粒も未溶解樹脂成分も検出されなかつたのに対し、比較例にしたがつて調製した誘電体ペーストからは、 $20\mu m$ の粗粒が検出された。これは、実施例にしたがつて調製した誘電体ペーストにおいては、誘電体材料の分散性が向上したためと考えられる。

【0088】

また、表1に示されるように、比較例にしたがつて作製した誘電体膜は、実施例にしたがつて作製した誘電体膜に比して、表面粗さRaが高く、平滑性に劣ることがわかつた。これは、実施例にしたがつて調製した誘電体ペーストに比して、比較例にしたがつて調製した誘電体ペーストには、 $20\mu m$ の粗粒が含まれており、誘電体材料の分散性も低かつたためと推測される。

【0089】

さらに、表1に示されるように、実施例にしたがつて作製した誘電体膜は、比較例にしたがつて作製した誘電体膜に比して、光沢度および密度のいずれもが高いことが認められた。これは、比較例にしたがつて調製した誘電体ペーストに比して、実施例にしたがつて調製した誘電体ペーストにおいては、誘電体材料の分散性が向上したためと推測される。

【0090】

以上のとおり、実施例および比較例によれば、本発明にしたがつて調製された誘電体ペーストは、誘電体材料が、高い分散性をもつて、分散されており、本発明によれば、誘電体材料が、高い分散性をもつて、分散された誘電体ペーストを製造し得ることがわかつた。

【0091】

また、実施例および比較例によれば、本発明にしたがつて調製された誘電体ペースト中の誘電体材料濃度は、目標とする誘電体材料濃度とほぼ一致しており、本発明によれば、誘電体ペースト中の誘電体材料濃度を所望のように制御し得ることがわかつた。

【0092】

本発明は、以上の実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

【0093】

たとえば、前記実施例においては、コロイドミルを用いて、粘土状混合物を分散させているが、コロイドミルを用いて、粘土状混合物を分散させることは必ずしも必要でなく、コロイドミルに代えて、ホモジナイザーを用いて、粘土状混合物を分散させるようにしてもよい。

【0094】

また、前記実施例においては、誘電体粉末、添加物ペーストおよび分散剤を、プラネタリーミキサーを用いて、混練しているが、誘電体粉末、添加物ペーストおよび分散剤を、プラネタリーミキサーを用いて、混練することは必ずしも必要でなく、プラネタリーミキサーに代えて、ニーダーあるいは三井鉱山株式会社製「ヘンシェルミキサー」（商品名）や、日本アイリッヒ株式会社製「アイリッヒミキサー」などの高速剪断ミキサーを用いて、誘電体粉末、添加物ペーストおよび分散剤を混練するようにしてもよい。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 誘電体材料濃度を所望のように制御しつつ、誘電体材料が、高い分散性をもつて、分散された誘電体ペーストを製造することができる積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法を提供する。

【解決手段】 誘電体粉末と、バインダと、溶剤とを、粘土状に混練する混練工程と、前記混練工程によって得られた混合物に、混練工程で用いた溶剤と同一の溶剤を添加して、粘度を低下させ、前記混合物をスラリー化するスラリー化工程を含むことを特徴とする積層セラミック電子部品用の誘電体ペーストの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-340399
受付番号	50301618913.
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成15年10月 1日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
【氏名又は名称】	T D K株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100078031
【住所又は居所】	東京都千代田区神田淡路町1-4-1 友泉淡路 町ビル8階 大石国際特許事務所
【氏名又は名称】	大石 翰一

【選任した代理人】

【識別番号】	100121681
【住所又は居所】	東京都千代田区神田淡路町1丁目4番1号 友泉 淡路町ビル8階 大石国際特許事務所
【氏名又は名称】	緒方 和文

【選任した代理人】

【識別番号】	100126468
【住所又は居所】	東京都千代田区神田淡路町1丁目4番1号 友泉 淡路町ビル8階 大石国際特許事務所
【氏名又は名称】	田久保 泰夫

特願2003-340399

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所
氏名

2003年 6月27日

名称変更

東京都中央区日本橋1丁目13番1号
TDK株式会社